

## 明 細 書

### 炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法及び炭化珪素質ハニカム構造体技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法及び炭化珪素質ハニカム構造体に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、ディーゼル機関から排出されるパティキュレートを捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)や、自動車排ガスを浄化する触媒を担持するための触媒担体等、様々な分野において、耐熱性、耐食性に優れるセラミックからなるハニカム構造体が利用されている。

[0003] このようなハニカム構造体は、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する複数のセルを有するものであり、通常は、セラミック原料粉末、バインダー、水等を混練し、得られた混練土を連続押出成形機にてハニカム形状に押出成形することによつてハニカム成形体を得、更に、このハニカム成形体を乾燥し、焼成することにより製造される。

[0004] ところで、前記のようなハニカム構造体の製造工程においては、成形あるいは乾燥の際に、セルの変形やクラック等の不良が生じ、製品にならずに回収される未乾燥成形体や乾燥成形体の不良品が少なからず発生する。したがつて、原料に対する收率を向上させ、製品歩留まりの低下を防止するという観点から、これらハニカム構造体の製造過程で発生したハニカム構造体の出発原料に由来する回収物を再生原料として成形体の成形に再利用することが好ましい。

[0005] 従来、そのような再生原料を使用したハニカム構造体の製造方法として、コーディエライト質のハニカム構造体に関するものがいくつか知られている。コーディエライト質ハニカム構造体の製造過程で発生した当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用い、新たにハニカム構造体を製造する場合には、元來の出発原料(再生原料を含まない原料)を用いて製造されたコーディエライト質ハニカム構造体に比べて熱膨張係数が大きくなり、耐熱

衝撃性が低下する傾向にある。

- [0006] このため、DPFや排ガス浄化用触媒担体のように高い耐熱衝撃性が求められる製品に適用させようとする場合には、熱膨張係数の増大を抑える工夫が必要であり、例えば、特許文献1に記載された製造方法においては、再生原料のコーディエライト反応性比R(=プロエンスタタイト/コーディエライト)が0.3以下となるようにすることで低熱膨張特性を有する製品が得られるようにしている。
- [0007] また、特許文献2に記載された製造方法においては、未焼成の再生原料を粉碎して粉碎物を作製し、その粉碎物より直径1mm未満の粉碎物を除去し、残った粉碎物のみを使用して製品の製造を行うことにより熱膨張係数の増大を抑えている。更に、特許文献3に記載された製造方法においては、未焼成の再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除くことにより粉碎しやすくし、再生原料の粒子を変質させずに粉碎することで熱膨張係数の増大を抑えている。

特許文献1:特公平3-72032号公報

特許文献2:特開平8-119726号公報

特許文献3:特開2000-302533号公報

## 発明の開示

- [0008] 前記の従来技術は、何れもコーディエライト質のハニカム構造体に関するものであるが、最近はDPFや触媒担体用のハニカム構造体に耐熱性に優れた炭化珪素質のハニカム構造体を使用する場合が増えつつある。一般に、炭化珪素質ハニカム構造体は、炭化珪素粉末に必要に応じて金属珪素粉末を加え、水やバインダーとともに混練し、得られた混練土をハニカム形状に押出成形し、それを乾燥、焼成することで製造されるが、炭化珪素粉末や金属珪素粉末は水分を含むと凝集しやすいため、ボイドや粗大粒子などの構造欠陥が発生し、強度や熱伝導率が低下しやすいという問題がある。
- [0009] そこで、炭化珪素質ハニカム構造体の製造においても、コーディエライト質ハニカム構造体の製造に用いられる前記従来技術のように、既に一度混練が行われている再生原料を出発原料の一部として使用することができれば、炭化珪素粉末や金属珪素粉末の分散性が向上し、前記のような構造欠陥の発生を緩和できる可能性がある。

- [0010] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、炭化珪素質ハニカム構造体の製造過程で発生した当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として使用することにより、原料中の炭化珪素粉末や金属珪素粉末の凝集を防止し、原料の分散性を高め、優れた強度や均一な熱伝導を有する炭化珪素質ハニカム構造体を製造する方法を提供することにある。
- [0011] 本発明によれば、炭化珪素質ハニカム構造体の製造過程で発生した当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたハニカム構造体の製造方法であって、前記再生原料が平均粒径10～300 μmに粉碎されている炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法(第一の製造方法)、が提供される。
- [0012] また、本発明によれば、未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体と新規原料とを出発原料とし、これに水を加えて粉碎しながら混練し、得られた混練土を用いて新たに炭化珪素質ハニカム構造体を製造する炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法(第二の製造方法)、が提供される。
- [0013] 更に、本発明によれば、前記の何れかの製造方法により製造された炭化珪素質ハニカム構造体、が提供される。
- [0014] 本発明によれば、炭化珪素質ハニカム構造体の製造過程で発生した当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物、すなわち既に一度混練が行われているものを原料の一部に用いるため、このような回収物を使用せず元來の出発原料のみを用いた場合に比して、原料中の炭化珪素粉末や金属珪素粉末の分散性が向上し、それら粉末の凝集が防止される。そのため、炭化珪素質ハニカム構造体を製造する上で問題となっていたボイドや粗大粒子などの構造欠陥が形成されにくく、優れた強度や均一な熱伝導を有する炭化珪素質ハニカム構造体が得られる。また、既に一度混練が行われているものを出発原料の一部に使用しているため、混練時間を短縮することもできる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の第一の製造方法は、炭化珪素質ハニカム構造体の製造過程で発生した

当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたハニカム構造体の製造方法であって、前記再生原料が平均粒径10～300 $\mu\text{m}$ に粉碎されているものである。

- [0016] 炭化珪素質ハニカム構造体の製造過程で発生した当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物とは、具体的には、成形あるいは乾燥の際に、セルの変形やクラック等の不良が生じ、製品となることなく回収される未乾燥成形体や乾燥成形体、あるいは加工による切断代などである。これらは、既に一度混練された原料からなるものであり、原料である炭化珪素粉末や金属珪素粉末の周囲にバインダーや造孔材等があつて、粉末同士が凝集しにくい状態となっている。
- [0017] このため、このような回収物を粉碎するなどして再生した再生原料を、出発原料の一部として使用すれば、炭化珪素粉末や金属珪素粉末の分散性が向上し、それら粉末の凝集が防止されて、ボイドや粗大粒子などの構造欠陥が形成されにくくなり、結果として優れた強度や均一な熱伝導を有する炭化珪素質ハニカム構造体が得られる。また、既に一度混練が行われているものを出発原料の一部に使用しているため、混練時間を短縮することも可能となる。
- [0018] 回収物の粉碎の方法としては、乾式の粉碎方法と湿式の粉碎方法がある。乾式の粉碎方法としては、ハンマーミル、デシンター、レーモンドミル、歯付きロールクラッシャー、波型ロールクラッシャー、インパクトクラッシャー等を使用した方法が挙げられる。
- [0019] 本発明の第一の製造方法においては、再生原料の平均粒径は10～300 $\mu\text{m}$ とする。本発明のような再生原料を使用した場合、凝集は起こりにくいが、再生原料の粒径が、平均粒径300 $\mu\text{m}$ を超えるような大きなものであると、新規原料と再生原料との境界に強度的に弱い個所が発生し、結果としてハニカム構造体の強度を劣化させてしまう。また、再生原料を平均粒径10 $\mu\text{m}$ 未満にまで粉碎するとなると、粉碎効率が悪く、コストが掛かるだけでなく、粉碎設備の摩耗が大きくなり、不純物の混入が多くなる恐れがある。
- [0020] なお、再生原料としては、デシンター、レーモンドミル等で粉碎した粉碎物をそのまま用いてもよいが、篩分けし、粒度をそろえることで混練性が上がり、不良を低減する

ことができる。出発原料全体に占める再生原料の割合としては、50質量%以下が好ましい。再生原料の割合が50質量%より多いと混練土(ホケ)の可塑性が低下して、押出成形時に傷や変形等の不良が生じやすくなるからである。

- [0021] 本発明の第二の製造方法は、未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体と新規原料とを出発原料とし、これに水を加えて粉碎しながら混練し、得られた混練土を用いて新たに炭化珪素質ハニカム構造体を製造するものである。この第二の製造方法も前記第一の製造方法と同様に、既に一度混練された原料からなるものを出発原料の一部として使用するものであり、前記第一の製造方法と同様の効果を得られるが、この製造方法においては、未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体を新規原料と混合する前に予め粉碎することはせず、新規原料と混練しながら湿式で粉碎を行う。
- [0022] 湿式の粉碎方法としては、ミキサーを使用した方法が一般的である。好適なミキサーとしては、アイリッヒ社製インテンシブミキサーが挙げられる。ミキサーでの粉碎と混練は、新規原料と未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体をパンの中に入れ、アジテーターを回転させ、前記ハニカム構造体を粉碎しながら、新規原料と混合する。前記ハニカム構造体は炭化珪素粉末とバインダー、造孔材、助剤等の補助原料とを一度混練し、成形されたものであるので、新規原料と湿式で混合したときも、乾式で混合したときと同様に炭化珪素粒子や金属珪素粒子の凝集化を抑制することができる。
- [0023] なお、前記湿式での粉碎と混練の際には、水の他、バインダーを添加してもよい。出発原料全体に占める未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体の割合としては、50質量%以下が好ましい。未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体の割合が50質量%より多いと混練土(ホケ)の可塑性が低下して、押出成形時に傷や変形等の不良が生じやすくなるからである。
- [0024] 本発明の炭化珪素質ハニカム構造体は、前記第一の製造方法又は第二の製造方法により製造されたものであり、優れた強度や均一な熱伝導を有しているので、DPFや排ガス浄化用触媒担体等として好適に使用することができる。
- ### 実施例
- [0025] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## [0026] (実施例1～4、比較例1及び2)

平均粒径48  $\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末と金属珪素粉末とを80:20の比率(質量比)で混合し、これに造孔材として澱粉を加え、更にメチルセルロース(バインダー)、界面活性剤、助剤及び水を添加し、ニーダーを用いて混練した。バインダーは、炭化珪素粉末と金属珪素粉末との合量を100質量%としたときに、外配で10質量%添加した。得られた混練土から押出成形機にてハニカム成形体を押出成形し、これをマイクロ波乾燥した後、更に120°Cで30分間熱風乾燥した。こうして得られたハニカム乾燥体をハンマーを用いて粗粉碎した後、更にデシンターにて微粉碎し、149  $\mu\text{m}$ 径の篩を通して篩分けすることにより、平均粒径50  $\mu\text{m}$ の粒子を得、これを再生原料とした。

[0027] 次に、平均粒径48  $\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末と金属珪素粉末とを80:20の比率(質量比)で混合した新規原料と、前記再生原料とを、再生原料の占める割合が、各々0質量%(新規原料のみ)、10質量%、30質量%、50質量%、60質量%、100質量%(再生原料のみ)となるように配合し、これに造孔材として澱粉を加え、更にメチルセルロース(バインダー)、界面活性剤、助剤及び水を添加し、ニーダーを用いて混練した。この際のバインダー添加量は表1に示すとおりであり、数値は再生原料に対する外配比で示してある。得られた混練土について可塑性を測定した後、この混練土から押出成形機にてハニカム成形体を押出成形し、これをマイクロ波乾燥した後、更に120°Cで30分間熱風乾燥した。この乾燥後、得られたハニカム乾燥体を1450°Cで2時間焼成し、端面35mm×35mm、長さ254mm、隔壁厚さ300  $\mu\text{m}$ 、セル密度45～50個/ $\text{cm}^2$ の炭化珪素質ハニカム構造体を得た。

[0028] こうして得られた炭化珪素質ハニカム構造体について、気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。なお、気孔率及び平均細孔は水銀ポロシメーター(島津製作所製AUTORORE)で測定し、3点曲げ強度はハニカム構造体の膜面を切り出して測定した。熱伝導率は定常法(測定装置:ULVAC-RIKO製GH-1S)で測定した。

[0029] 結果は表1に示すとおりであり、再生原料を用いた実施例1～4及び比較例2は、再生原料を使用せず、新規原料のみで作製された比較例1に比べて、高強度で熱伝

導率が高かった。これは、既に一度混練が行われている再生原料を使用したことでの分散性が向上し、炭化珪素粉末や金属珪素粉末の凝集が抑制されたためと考えられる。ただし、再生原料のみで作製された比較例2については、実施例1～4に比べて、混練土の可塑性が低く、押出成形する際に成形体に傷、変形などの不良を発生する可能性がある。

[0030] [表1]

	再生原料 の割合 (質量%)	乾燥温度 (℃)	粉碎装置	再生原料の 平均粒径 (μm)	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	可塑性 (kg/cm <sup>2</sup> )	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
比較例 1	0	120	—	50	60	0	2.0	53	23.6	20.3	15.2
実施例 1	10	120	デシンター	50	40	3	2.1	54	23.5	25.1	18.1
実施例 2	30	120	デシンター	50	40	3	2.0	51	23.1	27.2	17.5
実施例 3	50	120	デシンター	50	40	3	2.0	51	22.9	26.5	17.3
実施例 4	60	120	デシンター	50	40	3	1.6	52	23.2	26.4	17.8
比較例 2	100	120	デシンター	50	40	3	1.0	53	21.8	27.0	18.2

## [0031] (実施例5～7、比較例3及び4)

再生原料を作製する際の微粉碎の工程をデシンターに代えてレーモンドミルで行った以外は、前記実施例1～4、比較例1及び2と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表2に示すとおりであり、レーモンドミルを用いた場合もデシンターを用いた場合とほぼ同様の結果となり、再生原料を使用することで炭化珪素粉末や金属珪素粉末の分散性が向上していると考えられる。また、再生原料の割合が50質量%を超えると混練土の可塑性が低下する点もデシンターを用いた場合と同様であった。

## [0032] [表2]

	再生原料 の割合 (質量%)	乾燥温度 (°C)	粉碎装置	再生原料の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	可塑性 (kg/cm <sup>2</sup> )	気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 5	10	120	レ-モントミル	50	40	3	2.2	51	22.0	26.5	17.8
実施例 6	30	120	レ-モントミル	50	40	3	2.1	51	21.1	24.8	17.5
実施例 7	50	120	レ-モントミル	50	40	3	2.0	52	20.9	26.2	17.3
比較例 3	60	120	レ-モントミル	50	40	3	1.5	53	20.8	26.3	16.8
比較例 4	100	120	レ-モントミル	50	40	3	1.1	51	20.8	26.8	16.9

## [0033] (実施例8～10)

再生原料を用いて炭化珪素質ハニカム構造体を作製する際に、バインダーを添加しなかった以外は、前記実施例5～7、比較例3及び4と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表3に示すとおりであり、バインダーを添加した場合とほぼ同様の結果となった。これは、再生原料の作製時に添加したバインダーが、120℃での乾燥を経ても焼失せずその特性を保持して再生原料中に存在していたため、新たにバインダーを添加しなくても所定の特性が得られたものと考えられる。

## [0034] [表3]

	再生原料 の割合 (質量%)	乾燥温度 (°C)	粉碎装置	再生原料の 平均粒径 (μm)	混練時間 (分)	パインダー の添加量 (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 8	10	120	V-モンドミル	50	40	0	52	22.1	26.9	17.3
実施例 9	30	120	V-モンドミル	50	40	0	52	22.0	27.1	17.8
実施例 10	90	120	V-モンドミル	50	40	0	53	23.1	25.0	17.4

[0035] (実施例11～16、比較例5及び6)

再生原料の平均粒径を10～1000  $\mu\text{m}$ の範囲で変化させた以外は、前記実施例5～7、比較例3及び4と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表4に示すとおりであり、平均粒径が10～300  $\mu\text{m}$ の範囲の再生原料を使用した実施例11～16に比べ、平均粒径が300  $\mu\text{m}$ を超える比較例5及び6は、3点曲げ強度が大きく劣っていた。これは、再生原料の粒径が粗くなると、新規原料との混練性が悪くなるため、強度が低下したものと考えられる。

[0036] [表4]

	再生原料 の割合 (質量%)	乾燥温度 (℃)	粉碎装置	再生原料の 平均粒径 (μm)	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 11	30	120	V-モンド・ミル	10	40	1	52	23.3	26.2	18.2
実施例 12	30	120	V-モンド・ミル	35	40	1	52	22.9	25.9	18.0
実施例 13	30	120	V-モンド・ミル	100	40	1	53	22.1	26.4	18.3
実施例 14	30	120	V-モンド・ミル	150	40	1	53	21.0	25.1	18.9
実施例 15	30	120	V-モンド・ミル	200	40	1	53	23.1	27.3	16.9
実施例 16	30	120	V-モンド・ミル	300	40	1	54	22.1	27.1	17.5
比較例 5	30	120	V-モンド・ミル	400	40	1	53	21.9	20.4	18.6
比較例 6	30	120	V-モンド・ミル	1000	40	1	50	20.9	18.9	18.4

[0037] (実施例17~19)

再生原料を使用することによる分散性向上効果を利用し、新規原料と混練する際の混練時間の短縮を図った。再生原料と新規原料との混練時間を各々60分間、30分間、20分間とした以外は、前記実施例5～7、比較例3及び4と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表5に示すとおりであり、何れの混練時間で作製したものも気孔特性、強度及び熱特性に大きな差異は無く、再生原料を使用することで、混練時間の短縮化を図れることが確認できた。

[0038] [表5]

	再生原料 の割合 (質量%)	乾燥温度 (℃)	粉碎装置	再生原料の 平均粒径 (μm)	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 17	30	120	V-モンド・ミル	50	60	1	52	21.4	26.3	18.2
実施例 18	30	120	V-モンド・ミル	50	30	1	51	22.6	27.5	18.0
実施例 19	30	120	V-モンド・ミル	50	20	1	52	21.6	25.9	18.4

[0039] (実施例20~23)

再生原料を作製する際の乾燥温度を、室温ー400°Cの範囲で変化させて再生原料の再利用実験を行った。乾燥時間は30分間とし、新規原料と混合する際の再生原料の占める割合は30質量%とし、表6に示すように乾燥温度が高くなるにつれて新規原料との混合時に添加するバインダーの添加量を増加させた。再生原料を作製する際の乾燥温度が高くなるほど、バインダーの酸化による劣化が起こりやすくなるため、それを補う必要が生ずるからである。なお、室温で乾燥(放置)していたもの(実施例20)については、再生原料を作製する際に添加したバインダーが、ほぼそのまま残っていると仮定し、新たなバインダーの添加は行わなかった。以上の条件以外は前記実施例5ー7、比較例3及び4と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表6に示すとおりであり、各々の気孔特性、強度及び熱特性に大きな差異は見られなかった。

[0040] [表6]

	再生原料 の割合 (質量%)	乾燥温度 (℃)	粉碎装置	再生原料の 平均粒径 (μm)	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 20	30	室温	V-モンド・ミル	50	40	0	52	22.5	26.2	18.2
実施例 21	30	200	V-モンド・ミル	50	40	2	54	23.4	25.4	18.1
実施例 22	30	300	V-モンド・ミル	50	40	3	51	21.9	25.1	17.8
実施例 23	30	400	V-モンド・ミル	50	40	5	53	22.8	24.9	17.3

[0041] (実施例24及び25)

前記実施例1～4、比較例1及び2と同様にして粉碎を行う前の段階のハニカム乾燥体を得、これを粉碎せず新規原料と混合した。この混合物中に占めるハニカム乾燥体の割合は各々10質量%、30質量%としたが、ハニカム乾燥体だけで正確な量を秤量するのは困難であるため、ハニカム乾燥体を粗粉碎したものを加えて微調整した。これらの固体原料に水を添加し、アイリッヒ社製インテンシブミキサーで粉碎しながら混練を行った。なお、実施例24については、この混練の際にバインダーを添加した。このインテンシブミキサーでの混練後、更に土練機を通して混練土(ホケ)を得、これを用いて前記実施例1～4、比較例1及び2と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表7に示すとおりであり、乾式で粉碎した再生原料を利用した場合と大きな差異はなかった。また、前記インテンシブミキサーでの混練の際の混練時間は3分間であり、製造プロセスの短時間化を図ることができた。

[0042] [表7]

	ハニカム乾燥体 の割合 (質量%)	乾燥温度 (℃)	粉碎装置	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 24	10	120	イントジア・ミサ-	3	3	52	22.1	25.3	18.7
実施例 25	30	120	イントジア・ミサ-	3	0	52	22.3	26.4	18.6

## [0043] (実施例26)

前記実施例1～4、比較例1及び2と同様にして乾燥を行う前の段階のハニカム成形体を得、これを室温で放置しただけの水分がまだ含有された状態で新規原料と混

合した。この混合物中に占めるハニカム成形体の割合は30質量%としたが、ハニカム成形体だけで正確な量を秤量するのは困難であるため、ハニカム成形体を粗粉碎したものを加えて微調整した。これらの固体原料に水とバインダーを添加し、アイリッヒ社製インテンシブミキサーで粉碎しながら混練を行った。このインテンシブミキサーでの混練後、更に土練機を通して混練土(ホケ)を得、これを用いて前記実施例1～4、比較例1及び2と同様にして炭化珪素質ハニカム構造体を作製し、同様に気孔率、平均細孔径、3点曲げ強度及び熱伝導率を測定した。結果は表8に示すとおりであり、乾式で粉碎した再生原料を利用した場合と大きな差異はなかった。また、前記インテンシブミキサーでの混練の際の混練時間は3分間であり、製造プロセスの短時間化を図ることができた。

[0044] [表8]

	ハニカム成形体 の割合 (質量%)	乾燥温度 (°C)	粉碎装置	混練時間 (分)	バインダー の添加量 (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 26	30	室温	イシカワミサ-	3	3	53	22.3	25.5	18.6

### 産業上の利用可能性

[0045] 本発明は、ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物

質を捕集除去するためのフィルター(DPF)や、排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体の製造に好適に適用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 炭化珪素質ハニカム構造体の製造過程で発生した当該ハニカム構造体の出発原料に由来する回収物から再生された再生原料を、出発原料の一部として用いたハニカム構造体の製造方法であつて、前記再生原料が平均粒径10～300 μ mに粉碎されている炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法。
- [2] 前記出発原料全体に占める前記再生原料の割合が50質量%以下である請求項1に記載の炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法。
- [3] 未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体と新規原料とを出発原料とし、これに水を加えて粉碎しながら混練し、得られた混練土を用いて新たに炭化珪素質ハニカム構造体を製造する炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法。
- [4] 前記出発原料全体に占める前記未粉碎の炭化珪素質ハニカム構造体の割合が50質量%以下である請求項3に記載の炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法。
- [5] 更にバインダーを加えて混練を行う請求項3又は4に記載の炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法。
- [6] 請求項1ないし5の何れか一項に記載の製造方法により製造された炭化珪素質ハニカム構造体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014246

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl' C04B35/626, C04B35/565

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C04B35/622-35/626, C04B35/565-35/577, B01D39/20, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-356383 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. Nos. [0064] to [0065] & EP 1375454 A1 Par. Nos. [0065] to [0066] & WO 2002/081406 A1 & US 2004/0033893 A1	1-6
Y	WO 1997/036843 A1 (SAINTGOBAIN INDUSTRIAL CERAMICS, INC.), 09 October, 1997 (09.10.97), Page 8, lines 15 to 23; page 13, line 35 to page 14, line 7 & US 5904892 A1 & EP 0891311 A1 & JP 11-506570 A & JP 2001-39774 A	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 October, 2004 (27.10.04)Date of mailing of the international search report  
16 November, 2004 (16.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014246

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2004-224659 A (Denso Corp.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-34582 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Par. No. [0016] & US 2003/0017933 A1 Par. No. [0026]	1-6
A	JP 2002-356377 A (Denso Corp.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. Nos. [0040] to [0041]; Figs. 1 to 2 & US 2002/0180121 A1 Par. Nos. [0090] to [0091]; Figs. 1 to 2	1-6
A	JP 60-172506 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 September, 1985 (06.09.85), Page 2, upper left column, line 8 to lower left column, line 12 (Family: none)	1

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/014246

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1. C04B35/626, C04B35/565

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1. C04B35/622-35/626, C04B35/565-35/577,  
B01D39/20, B01J35/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-356383 A (日本碍子株式会社) 2002.12.13, 段落【0064】-【0065】 & EP 1375454 A1, [0065]-[0066] & WO 2002/081406 A1 & US 2004/0 033893 A1	1-6
Y	WO 1997/036843 A1 (SAINT GOBAIN INDUSTRIAL CERAMICS, INC.) 1997. 10.09, 第8頁第15-23行, 第13頁第35行-第14頁 第7行	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27.10.2004	国際調査報告の発送日 16.11.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& US 5904892 A1 & EP 0891311 A1 & JP 11-506570 A & JP 2001-39774 A	
PY	JP 2004-224659 A (株式会社デンソー) 2004.08.12, 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-34582 A (太陽誘電株式会社) 2003.02.07, 【0016】 & US 2003/0017933 A1, [0026]	1-6
A	JP 2002-356377 A (株式会社デンソー) 2002.12.13, 【0040】-【0041】, 図1-2 & US 2002/0180121 A1, [0090] - [0091], Fig. 1-2	1-6
A	JP 60-172506 A (松下電器産業株式会社) 1985.09.06, 第2頁左上欄第8行-左下欄第12行 (ファミリーなし)	1